

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 日
Date of Application:

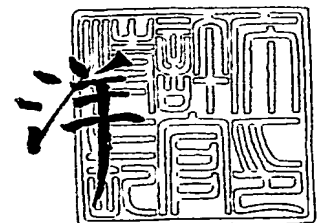
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 5 7 0 8 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 5 7 0 8 6]

出 願 人 住友精密工業株式会社
Applicant(s): 大阪府

2 0 0 5 年 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 ISPP04P003
【提出日】 平成16年 3月 2日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L101/00
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工業株式会社内
 【氏名】 片桐 一彰
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府和泉市あゆみ野二丁目7番1号 大阪府立産業技術総合研究所内
 【氏名】 垣辻 篤
【特許出願人】
 【識別番号】 000183369
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市扶桑町1番10号
 【氏名又は名称】 住友精密工業株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000205627
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号
 【氏名又は名称】 大阪府
【代理人】
 【識別番号】 100075535
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 池条 重信
 【電話番号】 06-6231-5783
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-368399
 【出願日】 平成15年10月29日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 088880
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0001074

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項1】**

セラミックス(但しアルミナを除く)粉体又は金属(但しアルミニウム及びその合金を除く)粉体からなる放電プラズマ焼結体中に、長鎖状のカーボンナノチューブが網状に分散一体化し、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料。

【請求項2】

セラミックスと金属との混合粉体からなる放電プラズマ焼結体中に、長鎖状のカーボンナノチューブが網状に分散一体化し、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料。

【請求項3】

セラミックス粉体の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下、金属粉体の平均粒径が $200\mu\text{m}$ 以下である請求項1又は請求項2に記載のカーボンナノチューブ分散複合体。

【請求項4】

カーボンナノチューブは、重量比で90wt%以下の含有である請求項1又は請求項2に記載のカーボンナノチューブ分散複合材料。

【請求項5】

セラミックス粉体は、アルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化けい素、窒化けい素のうち、1種または2種以上である請求項1又は請求項2に記載のカーボンナノチューブ分散複合材料。

【請求項6】

金属粉体は、純アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、銅、銅合金のうち、1種または2種以上である請求項1又は請求項2に記載のカーボンナノチューブ分散複合材料。

【請求項7】

セラミックス(但しアルミナを除く)粉体又は金属(但しアルミニウム及びその合金を除く)粉体と、10wt%以下の長鎖状カーボンナノチューブとを、ボールミルで混練分散する工程、分散材を放電プラズマ焼結する工程とを含む、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法。

【請求項8】

セラミックスと金属との混合粉体と、10wt%以下の長鎖状カーボンナノチューブとを、ボールミルで混練分散する工程、分散材を放電プラズマ焼結する工程とを含む、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法。

【請求項9】

セラミックス(但しアルミナを除く)粉体又は金属(但しアルミニウム及びその合金を除く)粉体と、長鎖状カーボンナノチューブとを、ボールミルで混練分散する工程、分散剤を用いて前記粉体とカーボンナノチューブとを湿式分散させる工程、乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結する工程とを有する、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法。

【請求項10】

セラミックスと金属との混合粉体と、長鎖状カーボンナノチューブとを、ボールミルで混練分散する工程、分散剤を用いて前記粉体とカーボンナノチューブとを湿式分散させる工程、乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結する工程とを有する、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法。

【請求項11】

混練分散材を放電プラズマ焼結する工程が、低圧下で低温の放電プラズマ放電を行い、その後高圧下で低温の放電プラズマ焼結を行う2工程である請求項7～請求項10のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法。

【請求項12】

混練分散する長鎖状カーボンナノチューブは、予めカーボンナノチューブのみを放電プラズマ処理したものである請求項7～請求項10のいずれかに記載のカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法。

【請求項 13】

セラミックス(但しアルミナを除く)粉体又は金属(但しアルミニウム及びその合金を除く)粉体からなる放電プラズマ焼結体中に、長鎖状のカーボンナノチューブが網状に分散一体化した熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料にて形成された熱交換器。

【請求項 14】

セラミックスと金属との混合粉体からなる放電プラズマ焼結体中に、長鎖状のカーボンナノチューブが網状に分散一体化した熱伝導性並びに高強度を有するカーボンナノチューブ分散複合材料にて形成された熱交換器。

【書類名】明細書

【発明の名称】カーボンナノチューブ分散複合材料とその製造方法並びにその適用物

【技術分野】

【0001】

この発明は、炭化けい素などの耐腐食性、耐熱性を有するセラミックスの特徴を生かし、かつ電気伝導性と熱伝導性並びに優れた強度特性を付与した複合材料に関し、長鎖状のカーボンナノチューブをセラミックスや金属粉体の焼結体内に網状に分散させたカーボンナノチューブ分散複合材料とその製造方法並びにその適用物に関する。

【背景技術】

【0002】

今日、カーボンナノチューブを用いて種々の機能を持たせた複合材料が提案されている。例えば、優れた強度と成形性並びに導電性を兼ね備えた成形体を目的として、平均直径が1~45nm、平均アスペクト比が5以上であるカーボンナノチューブを、炭素繊維、金属被覆炭素繊維、カーボン粉末、ガラス繊維などの充填材を混練したエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの樹脂中に分散させたカーボン含有樹脂組成物を加工、成形して得ることが提案されている。

【特許文献1】特開2003-12939

【0003】

また、アルミニウム合金材の熱伝導率、引っ張り強度を改善する目的で、アルミニウム合金材の含有成分である、Si, Mg, Mnの少なくとも一種を、カーボンナノ繊維と化合させ、カーボンナノ繊維をアルミニウム母材に含有させたアルミニウム合金材が提案されている。これは、カーボンナノ繊維を0.1~5vol%溶融アルミニウム合金材内に混入し、混練した後ピレットとし、該ピレットを押出成形して得られたアルミニウム合金材の押出型材として提供されている。

【特許文献2】特開2002-363716

【0004】

さらに、燃料電池のセパレータ等に適用できる成形性に優れた高導電性材料を目的として、PPSやLCP等の流動性に優れた熱可塑性樹脂に金属化合物(ホウ化物:TiB₂、WB、MoB、CrB、AlB₂、MgB、炭化物:WC、窒化物:TiN等)およびカーボンナノチューブを適量配合することにより、成形性と導電性を両立させた樹脂成形体が提案されている。

【特許文献3】特開2003-34751

【0005】

また、電気的性質、熱的性質、機械的性質の向上を図るために、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、ゴム及び熱可塑性エラストマーなどの有機高分子のマトリックス中にカーボンナノチューブを配合して磁場中で配向させ、一定方向に配列されて複合された状態で成形された複合成形体が提案され、カーボンナノチューブとマトリックス材料との濡れ性や接着性を向上させるために、カーボンナノチューブの表面をあらかじめ脱脂処理や洗浄処理などの種々処理を施すことが提案されている。

【特許文献4】特開2002-273741

【0006】

カーボンナノチューブを含むフィールドエミッタとして、インジウム、ビスマスまたは鉛のようなナノチューブ濡れ性元素の金属合金、Ag, AuまたはSnの場合のように比較的柔らかくかつ延性がある金属粉体等の導電性材料粉体とカーボンナノチューブをプレス成形して切断や研磨後、表面に突き出しナノチューブを形成し、該表面をエッチングしてナノチューブ先端を形成、その後金属表面を再溶解し、突き出しナノチューブを整列させる工程で製造する方法が提案されている。

【特許文献5】特開2000-223004

【0007】

多様な機能を多面的に実現し、機能を最適にするためのセラミックス複合ナノ構造体を目的に、ある機能を目的に選定する複数の多価金属元素の酸化物にて構成されるように、

例えば異種の金属元素が酸素を介して結合する製造方法を選定して、さらに公知の種々方法にて、短軸断面の最大径が500nm以下の柱状体を製造することが提案されている。

【特許文献6】特開2003-238120

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述の樹脂中やアルミニウム合金中に分散させようとするカーボンナノチューブは、得られる複合材料の製造性や所要の成形性を得ることを考慮して、できるだけ長さの短いものが利用されて、分散性を向上させており、カーボンナノチューブ自体が有するすぐれた電気伝導と熱伝導特性を有効に活用しようとするものでない。

【0009】

また、上述のカーボンナノチューブ自体を活用しようとする発明では、例えばフィールドエミッタのように具体的かつ特定の用途に特化することができるが、他の用途には容易に適用できず、一方、ある機能を目的に多価金属元素の酸化物を選定して特定の柱状体からなるセラミックス複合ナノ構造体を製造する方法では、目的設定とその元素の選定と製造方法の確率に多大の工程、試行錯誤を要することが避けられない。

【0010】

この発明は、例えば絶縁性であるが、耐腐食性、耐熱性を有する炭化けい素やアルミナなどのセラミックス並びに汎用性や延性等を有する金属の特徴を純粋に生かし、これに電気伝導性と熱伝導性を付与した複合材料の提供を目的とし、セラミックスや金属粉体基材の有する特性とともにカーボンナノチューブ自体、その本来的な長鎖状や網状の構造が有するすぐれた電気伝導と熱伝導特性並びに強度特性をできるだけ活用したカーボンナノチューブ分散複合材料とその製造方法の提供を目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

発明者らは、カーボンナノチューブを基材中に分散させた複合材料において、カーボンナノチューブの電気伝導特性と熱伝導特性並びに強度特性を有効利用できる構成について種々検討した結果、長鎖状のカーボンナノチューブ(カーボンナノチューブのみを予め放電プラズマ処理したものを含む)を焼成可能なセラミックスや金属粉体とボールミルで混練分散し、これを放電プラズマ焼結にて一体化することで、焼結体内に網状にカーボンナノチューブを巡らせることができ、前記目的を達成できることを知見し、この発明を完成した。

【0012】

すなわち、この発明は、絶縁性のセラミックス(但しアルミナを除く)粉体又は金属(但しアルミニウム及びその合金を除く)粉体、あるいはセラミックスと金属との混合粉体からなる放電プラズマ焼結体中に、長鎖状のカーボンナノチューブが網状に分散一体化し、電気伝導性と熱伝導性並びに高強度を有することを特徴とするカーボンナノチューブ分散複合材料である。

【0013】

また、この発明は、セラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体と、長鎖状カーボンナノチューブ(カーボンナノチューブのみを予め放電プラズマ処理したものを含む)とを、ボールミルで混練分散する工程、あるいはさらに分散剤を用いて前記粉体とカーボンナノチューブとを湿式分散させる工程、乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結する工程とを有することを特徴とするカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法である。

【発明の効果】

【0014】

この発明による複合材料は、耐腐食性、耐熱性に優れるアルミナ、ジルコニア等のセラミックス粉体、耐食性や放熱性にすぐれた純アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどの金属粉体の焼結体を基体とすることで、前記材料自体が本来的に腐食性や高温環境下

でのすぐれた耐久性を有しており、これに長鎖状カーボンナノチューブを均一に分散させたことにより、カーボンナノチューブ自体が有するすぐれた電気伝導と熱伝導特性並びに強度とを併せて、所要特性の増強、相乗効果、あるいは新たな機能を発揮させることができる。

【0015】

この発明による複合材料は、セラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体と長鎖状カーボンナノチューブとを、ボールミルで混練分散させて、分散材を放電プラズマ焼結するという比較的簡単な製法で製造でき、例えば、腐食、高温環境下での電極や発熱体、配線材料、熱伝導度を向上させた熱交換器やヒートシンク材料、ブレーキ部品として応用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

この発明において、使用するセラミックス粉体には、アルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化けい素、窒化けい素等の公知の高機能セラミックスを採用することができる。耐腐食性、耐熱性等の必要とする機能を発揮する公知の機能性セラミックスを採用するとよい。

【0017】

セラミックス粉体の粒子径としては、必要な焼結体を形成できる焼結性を考慮したり、カーボンナノチューブとの混練分散時の解砕能力を考慮して決定するが、およそ $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、例えば大小数種の粒径とすることもでき、粉体種が複数でそれぞれ粒径が異なる構成も採用でき、単独粉体の場合は $5\mu\text{m}$ 以下、さらに $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、粉体には球体以外に繊維状、不定形や種々形態のものも適宜利用することができる。

【0018】

この発明において、使用する金属粉体には、純アルミニウム、公知のアルミニウム合金、チタン、銅、銅合金等を採用することができる。耐腐食性、熱伝導性、耐熱性等の必要とする機能を発揮する公知の機能性金属を採用するとよい。

【0019】

金属粉体の粒子径としては、必要な焼結体を形成できる焼結性、並びにカーボンナノチューブとの混練分散時の解砕能力を有するおよそ $100\mu\text{m}$ 以下、さらに $50\mu\text{m}$ 以下の粒子径のものが好ましく、大小数種の粒径とすることもでき、粉体種が複数でそれぞれ粒径が異なる構成も採用でき、単独粉体の場合は $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、粉体には球体以外に繊維状、不定形、樹木状や種々形態のものも適宜利用することができる。なお、アルミニウムなどは $50\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ が好ましい。

【0020】

この発明において、使用する長鎖状のカーボンナノチューブは、文字どおりカーボンナノチューブが連なり長鎖を形成したもので、これらが絡まったりさらには繭のような塊を形成しているもの、あるいはカーボンナノチューブのみを放電プラズマ処理して得られる繭や網のような形態を有するものを用いる。

【0021】

この発明による複合材料において、カーボンナノチューブの含有量は、所要形状や強度を有する焼結体が形成できれば特に限定されるものでないが、セラミックス粉体又は金属粉体の種や粒径を適宜選定することで、例えば重量比で90wt%以下を含有させることが可能である。

【0022】

この発明によるカーボンナノチューブ分散複合材料の製造方法は、

- (1) セラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体と、長鎖状カーボンナノチューブとを、ボールミルで混練分散する工程、
- (2) 分散剤を用いて前記粉体とカーボンナノチューブとを湿式分散させる工程、
- (3) 乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結する工程とを有する。

【0023】

ボールミルで混練分散する工程は、前述の長鎖状のカーボンナノチューブをセラミックス粉体又は金属粉体あるいはセラミックスと金属との混合粉体でほぐし解砕することが重要であり、予めカーボンナノチューブのみを放電プラズマ処理した場合は、特に粉体粒径やボール粒径を選定して解砕能を向上させる条件設定を行う必要がある。

【0024】

湿式分散させる工程は、公知の非イオン系分散剤、陽陰イオン系分散剤を添加して超音波、ボールミルを用いて分散させることができ、前記の乾式分散時間の短縮や高効率化を図ることができる。また、湿式分散後のスラリーを乾燥させる方法は、公知の熱源やスピン法を適宜採用できる。

【0025】

放電プラズマ焼結(処理)する工程は、カーボン製のダイとパンチの間に乾燥した混練分散材を装填し、上下のパンチで加圧しながら直流パルス電流を流すことにより、ダイ、パンチ、および被処理材にジュール熱が発生し、混練分散材を焼結する方法であり、パルス電流を流すことで粉体と粉体、カーボンナノチューブの間で放電プラズマが発生し、粉体とカーボンナノチューブ表面の不純物などが消失して活性化されるなど等の作用により焼結が円滑に進行する。

【0026】

この発明において、放電プラズマ焼結は、用いるセラミックス粉体や金属粉体の通常の焼結温度より低温で処理することが好ましい。また、特に高い圧力を必要とせず、焼結時、比較的低压、低温処理となるように条件設定することが好ましい。また、上記の混練分散材を放電プラズマ焼結する工程において、まず低压下で低温のプラズマ放電を行い、その後高压下で低温の放電プラズマ焼結を行う2工程とすることも好ましい。該焼結後の析出硬化、各種熱処理による相変態を利用することも可能である。

【0027】

この発明による複合材料は、上述の比較的簡単な製法で製造でき、腐食、高温環境下での電極や発熱体、配線材料、熱伝導度を向上させた熱交換器やヒートシンク材料、ブレーキ部品として応用することができるが、特に、実施例に示すごとく、800 W/mK以上の熱伝導率を得ることが可能となり、これらの材料は例えば予備成形後に放電プラズマ焼結装置にて所要形状に容易に焼成でき、熱交換器の用途に最適である。

【実施例】

【0028】

実施例1

平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ のアルミナ粉体と、長鎖状のカーボンナノチューブを、アルミナ製のボウルとボールを用いたボールミルで分散させた。まず、5wt%のカーボンナノチューブを配合し、予め十分に分散処理したアルミナ粉体を配合し、それらの粉末同士をドライ状態で96時間の混練分散を行った。

【0029】

さらに、分散剤として非イオン性界面活性剤(トリトンX-100、1wt%)を加え、2時間以上、超音波をかけて湿式分散した。得られたスラリーをろ過して乾燥させた。

【0030】

乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、 $1300^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ で5分間のプラズマ固化した。その際、昇温速度は $100^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ 、 $230^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ とし、 $15\sim 40\text{MPa}$ の圧力を負荷し続けた。得られた複合材料の電気伝導率を測定し、図1、図2の結果を得た。

【0031】

実施例2

平均(ピーク)粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下の純チタン粉体と、平均粒子径 $30\mu\text{m}$ の純チタン粉体を種々割合で混ぜた純チタン粉体と、10wt%の長鎖状のカーボンナノチューブを、チタン製のボウルとボールを用いたボールミルで、ドライ状態で100時間以上の混練分散を行った。

【0032】

混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、 1400°C で5分間の放電プラズマ

焼結した。その際、昇温速度は250℃/Minとし、10MPaの圧力を負荷し続けた。得られた複合材料の電気伝導率を測定した結果、750~1000 Siemens/mとなった。

【0033】

実施例3

カーボンナノチューブだけを予め放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1400℃で5分間の放電プラズマ処理した。得られた繭状のカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真図を図3に示す。

【0034】

平均粒子径0.5 μ mのアルミナ粉体と、上記カーボンナノチューブを、アルミナ製のボウルとボールを用いたボールミルで分散させた。まず、5wt%のカーボンナノチューブを配合し、次いで十分に分散させたアルミナ粉体を配合し、ドライ状態で96時間の混練分散を行った。さらに、実施例1と同様の超音波湿式分散した。得られたスラリーをろ過して乾燥させた。

【0035】

乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1400℃で5分間のプラズマ固化した。その際、昇温速度は200℃/Minとし、初め15MPa、次いで30MPaの圧力を負荷した。得られた複合材料の電気伝導率は、実施例1と同様範囲であった。得られた複合材料の電子顕微鏡写真図を図4に示す。

【0036】

実施例4

平均粒子径50 μ mの無酸素銅粉(三井金属アトマイズ粉)、または平均粒子径50 μ mの銅合金粉体(Cu90-Zn10、三井金属アトマイズ粉)と、10wt%の長鎖状のカーボンナノチューブとを、ステンレス鋼製のボウルとクロム鉄製のボールを用いたボールミルで分散した。まず、カーボンナノチューブを配合し、次いで十分に分散させた無酸素銅粉体または銅合金粉体を配合し、分散媒に非イオン性界面活性剤(トリトンX-100、1wt%)を用いて100時間以上の湿式混練分散を行った。

【0037】

乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、700℃~900℃で5分間の放電プラズマ焼結した。その際、昇温速度は80℃/Minとし、10MPaの圧力を負荷し続けた。得られた2種の複合材料の熱伝導率を測定した結果、いずれも500~800 W/mKとなった。

【0038】

実施例5

平均粒子径0.6 μ mのジルコニア粉体(住友大阪セメント社製)と、5wt%の長鎖状のカーボンナノチューブを、ジルコニア製のボウルとボールを用いたボールミルで分散させた。まず、カーボンナノチューブを配合し、予め十分に分散処理したジルコニア粉体を配合し、それらの粉末同士をドライ状態で100時間以上の混練分散を行った。

【0039】

混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1200℃~1400℃で5分間のプラズマ固化した。その際、昇温速度は100℃/Min、230℃/Minとし、15~40MPaの圧力を負荷し続けた。得られた複合材料の電気伝導率を測定したところ、500~600 Siemens/mとなった。

【0040】

実施例6

平均粒子径0.5 μ mの窒化アルミニウム粉体(トクヤマ社製)と、5wt%の長鎖状のカーボンナノチューブとを、アルミナ製のボウルとボールを用いたボールミルで分散させた。まず、カーボンナノチューブを配合し、予め十分に分散処理した窒化アルミニウム粉体を配合し、それらの粉末同士をドライ状態で100時間以上の混練分散を行った。

【0041】

混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1600℃~1900℃で5分間のプラ

ズマ固化した。その際、昇温速度は100℃/Min、230℃/Minとし、15～40MPaの圧力を負荷し続けた。得られた複合材料の電気伝導率、熱伝導率を測定したところ、500～600 Siemens/m、500～800 W/mKとなった。

実施例7

【0042】

平均粒子径0.3 μ mの炭化けい素粉体と、5wt%の長鎖状のカーボンナノチューブとを、アルミナ製のボウルとボールを用いたボールミルで分散させた。まず、カーボンナノチューブを配合し、予め十分に分散処理した炭化けい素粉体を配合し、それらの粉末同士をドライ状態で100時間以上の混練分散を行った。

【0043】

混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1800℃～2000℃で5分間のプラズマ固化した。その際、昇温速度は100℃/Min、230℃/Minとし、15～40MPaの圧力を負荷し続けた。得られた複合材料の電気伝導率を測定したところ、500～600 Siemens/mとなった。

実施例8

【0044】

平均粒子径0.5 μ mの窒化けい素粉体(宇部興産社製)と、5wt%の長鎖状のカーボンナノチューブを、アルミナ製のボウルとボールを用いたボールミルで分散させた。まず、カーボンナノチューブを配合し、予め十分に分散処理した窒化けい素粉体を配合し、それらの粉末同士をドライ状態で100時間以上の混練分散を行った。

【0045】

乾燥した混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1500℃～1600℃で5分間のプラズマ固化した。その際、昇温速度は100℃/Min、230℃/Minとし、15～40MPaの圧力を負荷し続けた。得られた複合材料の電気伝導率を測定したところ、400～500 Siemens/mとなった。

【0046】

実施例9

平均粒子径100 μ mの純アルミニウム粉体と平均粒子径0.6 μ mのアルミナ粉体の混合粉体(90%)と、長鎖状のカーボンナノチューブ(10%)とを、アルミナ製のボウルとボールを用いたボールミルで分散させた。まず、カーボンナノチューブを配合し、予め十分に分散処理した純アルミニウム粉体(95%)とアルミナ粉体(5%)との混合粉体を配合し、それらの粉末同士をドライ状態で100時間以上の混練分散を行った。さらに、分散剤として非イオン性界面活性剤(トリトンX-100、1wt%)を加え、2時間以上、超音波をかけて湿式分散した。得られたスラリーをろ過して乾燥させた。

【0047】

混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、500℃～600℃で5分間のプラズマ固化した。その際、昇温速度は100℃/Min、230℃/Minとし、15～40MPaの圧力を負荷し続けた。得られた複合材料の熱伝導率を測定したところ、400～600 W/mKとなった。

【0048】

実施例10

平均粒子径50 μ mのチタン粉体と平均粒子径0.6 μ mのジルコニア粉体との混合粉体(90%)と、10wt%の長鎖状のカーボンナノチューブを、ステンレス鋼製のボウルとクロム鉄製のボールを用いたボールミルで、まず、カーボンナノチューブを配合し、予め十分に分散処理したチタン粉体(90%)とジルコニア粉体(10%)との混合粉体を配合し、それらの粉末同士をドライ状態で100時間以上の混練分散を行った。

【0049】

混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、1400℃で5分間の放電プラズマ焼結した。その際、昇温速度は250℃/Minとし、10MPaの圧力を負荷し続けた。得られた複合材料の電気伝導率を測定した結果、750～1000 Siemens/mとなった。

【0050】

実施例11

平均粒子径 $50\mu\text{m}$ の無酸素銅粉(三井金属アトマイズ粉)と平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$ のアルミナ粉体との混合粉体と、10wt%の長鎖状のカーボンナノチューブとを、ステンレス鋼製のボールとクロム鉄製のボールを用いたボールミルで分散させた。まず、カーボンナノチューブを配合し、分散媒に非イオン性界面活性剤(トリトンX-100、1wt%)を用いて予め十分に分散処理した無酸素銅粉(90%)とアルミナ粉体との混合粉体とを、100時間以上の湿式混練分散を行った。

【0051】

混練分散材を放電プラズマ焼結装置のダイ内に装填し、 $700^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ で5分間の放電プラズマ焼結した。その際、昇温速度は $250^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ とし、10MPaの圧力を負荷し続けた。得られた2種の複合材料の熱伝導率を測定した結果、いずれも $500\sim 800\text{ W/mK}$ となった。

【産業上の利用可能性】**【0052】**

この発明によるカーボンナノチューブ分散複合材料は、例えば、セラミックス粉体を用いて、耐腐食性、耐高温特性に優れた電極材料、発熱体、配線材料、熱交換器などを製造することができる。また、セラミックス粉体、アルミニウム合金粉体を用いて高熱伝導度に優れた熱交換器やヒートシンクなどを製造することができる。

【図面の簡単な説明】**【0053】**

【図1】 プラズマ焼結温度と電気伝導率との関係を示すグラフである。

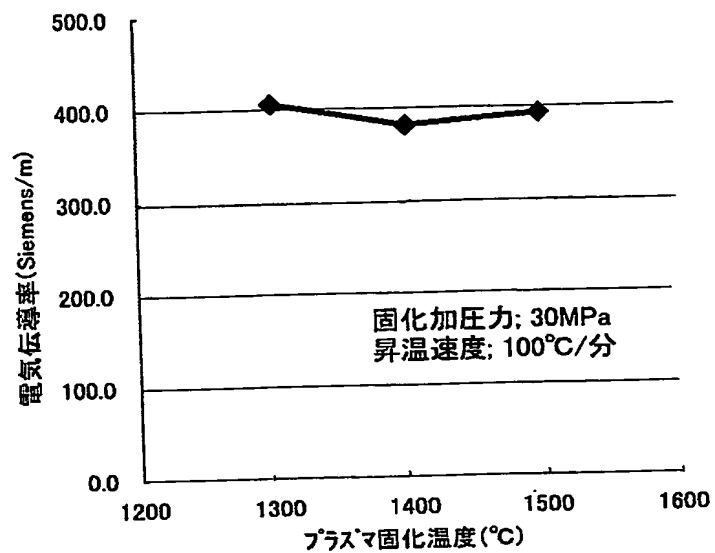
【図2】 焼結加圧力と電気伝導率との関係を示すグラフである。

【図3】 この発明による繭状のカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真の模式図である。

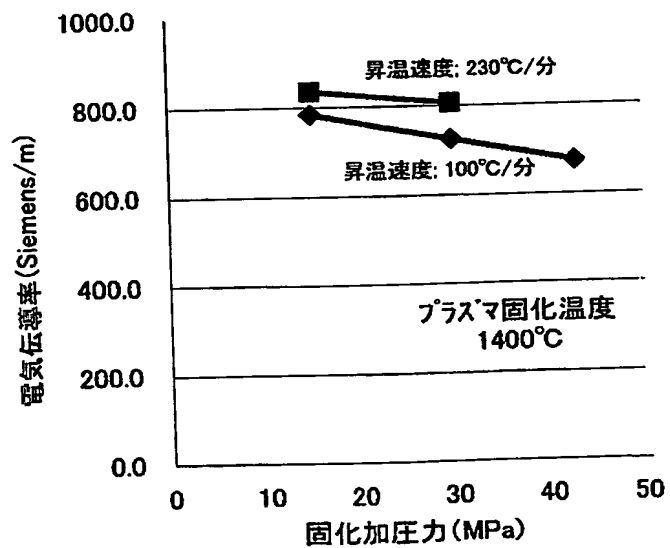
【図4】 この発明によるカーボンナノチューブ分散複合材料の電子顕微鏡写真の模式図である。

【書類名】 図面

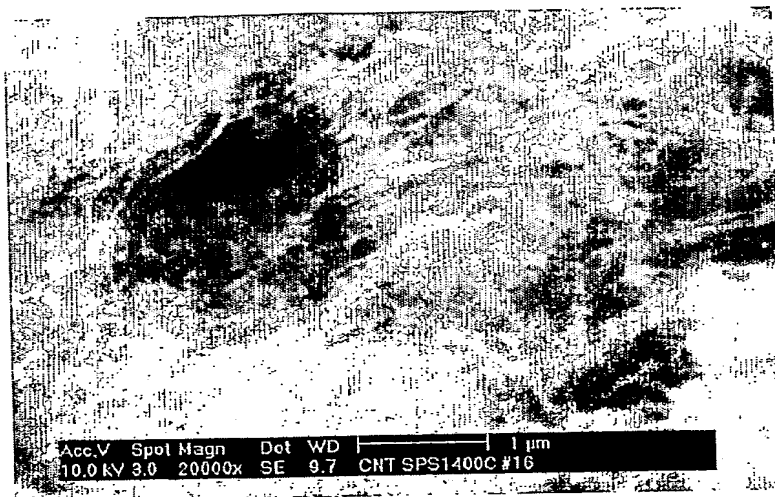
【図 1】



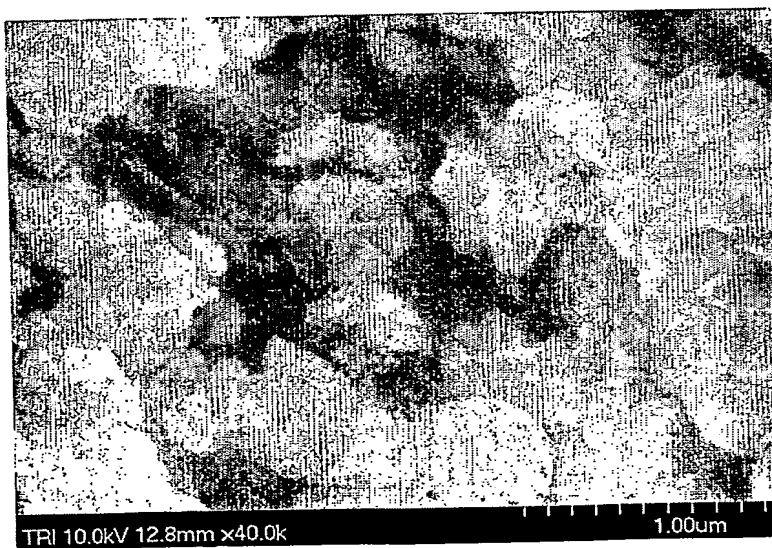
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 カーボンナノチューブ自体が有するすぐれた電気伝導と熱伝導特性並びに強度特性をできるだけ活用し、ジルコニアなどの耐腐食性、耐熱性を有するセラミックスの特徴を生かしたカーボンナノチューブ分散複合材料とその製造方法の提供。

【解決手段】 長鎖状のカーボンナノチューブ(カーボンナノチューブのみを予め放電プラズマ固化したものを含む)を焼成可能なセラミックスや金属粉体とボールミルで混練分散し、これを放電プラズマ焼結にて一体化することで、焼結体内に網状にカーボンナノチューブを巡らせることができ、セラミックスや金属粉体基材の有する特性とともにカーボンナノチューブの電気伝導特性と熱伝導特性並びに強度特性を有効利用できる。

【選択図】 図4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-057086
受付番号	50400336611
書類名	特許願
担当官	岩谷 貴志郎 7746
作成日	平成16年 3月12日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000183369
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市扶桑町1番10号
【氏名又は名称】	住友精密工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000205627
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号
【氏名又は名称】	大阪府

【代理人】

申請人

【識別番号】	100075535
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区伏見町3-3-3 芝川ビル 池条特許事務所
【氏名又は名称】	池条 重信

職権訂正履歴 (職権訂正)

特許出願の番号	特願 2004-057086
受付番号	20400520047
書類名	手続補正書
担当官	田口 恵美 4263
作成日	平成 16 年 4 月 19 日

<訂正内容 1>

訂正ドキュメント

書誌

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

出願番号の記載に誤りがあったため、下記の通り職権訂正をします。

訂正前内容

【事件の表示】

【出願番号】 特願2003- 57086

訂正後内容

【事件の表示】

【出願番号】 特願2004- 57086

特願 2 0 0 4 - 0 5 7 0 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 8 3 3 6 9]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 1 月 1 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	兵庫県尼崎市扶桑町 1 番 1 0 号
氏 名	住友精密工業株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 5 7 0 8 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 0 5 6 2 7]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日
新規登録
大阪府大阪市中央区大手前 2 丁目 1 番 2 2 号
大阪府

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016495

International filing date: 29 October 2004 (29.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-057086
Filing date: 02 March 2004 (02.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.